

10
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-281567

(43)Date of publication of application : 19.11.1990

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 01-099952

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 21.04.1989

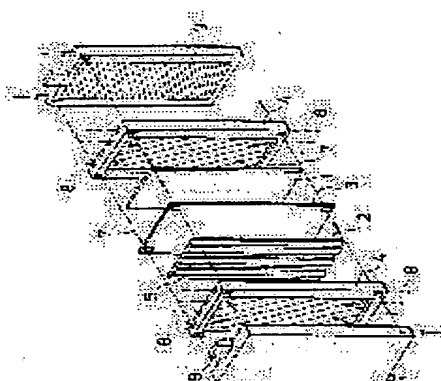
(72)Inventor : KURODA OSAMU
SHIMIZU TOSHIO
EBARA KATSUYA
TAKAHASHI SANKICHI
DOI RYOTA
OGAWA TOSHIO

(54) METHANOL FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To largely reduce the weight of a cell by using a separator which comprises a film or sheet formed from synthetic resin and carbon powders, and also providing a methanol supply passage and an air supply passage in the electrode base of a methanol electrode and that of an air electrode, respectively.

CONSTITUTION: A separator 4 comprising a flexible and electron conductive film or sheet formed from synthetic resin and carbon powder is used and also a methanol supply passage and an air supply passage are provided in the electrode base of a methanol electrode 1 and that of an air electrode 2, respectively. The above film or sheet is formed as a film or sheet of electrical resistance less than $0.5 \Omega \text{ cm}^2$, sulfate and methanol resistance, and a methanol transmission coefficient of less than $8 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ h(mol/l)}$ under a cell operating temperature condition (about 60° C). The above film or sheet is formed by mixing of carbon powder with polytetrafluoroethylene, polypropylene, polyethylene, vinyl chloride and the like. The thickness of the above film or sheet is from 0.15 to 0.05mm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

F4

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-281567

⑬ Int.Cl.⁵

H 01 M 8/02

識別記号

R
B

庁内整理番号

7623-5H
7623-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)11月19日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全7頁)

⑮ 発明の名称 メタノール燃料電池

⑯ 特 願 平1-99952

⑰ 出 願 平1(1989)4月21日

⑱ 発 明 者 黒 田 修 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内
⑱ 発 明 者 清 水 利 男 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内
⑱ 発 明 者 江 原 勝 也 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内
⑱ 発 明 者 高 橋 傑 吉 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内
⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑳ 代 理 人 弁理士 平木 祐輔 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

メタノール燃料電池

2. 特許請求の範囲

1. メタノールを電気化学的に酸化するメタノール極と空気中の酸素を電気化学的に還元する空気極と、これらの間のイオン導電性を保持するための電解質としてのイオン交換膜と、これらで構成される単位電池の電氣的直列回路を構成しかつ燃料のメタノールと酸化剤の空気とを隔離して混合を防止するセパレータから構成されるメタノール燃料電池において、メタノール極及び空気極に対応する部分を合成樹脂とカーボン粉末からなる可塑性及び電子導電性を有する膜もしくはシートで構成したセパレータに単位電池の電氣的直列回路を構成するための電氣的接続機能とメタノールと空気の隔離機能を持たせると共に、電極基板とその表面に形成された触媒層からなるメタノール極と空気極の電極基板にそれぞれメタノールおよび空気の供給流路

を設けたことを特徴とするメタノール燃料電池。

2. 合成樹脂とカーボン粉末からなる可塑性及び電子導電性を有する膜もしくはシートが、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、塩化ビニル等の熱可塑性樹脂にカーボン粉末を混練し膜状もしくはシート状に成型したものであることを特徴とする請求項1記載のメタノール燃料電池。

3. 合成樹脂とカーボン粉末からなる可塑性及び電子導電性を有する膜もしくはシートの厚さが0.15~0.05mmであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のメタノール燃料電池。

4. 合成樹脂とカーボン粉末からなる可塑性及び電子導電性を有する膜もしくはシートが、電池運転温度条件(約60℃)において、電気抵抗 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、耐硫酸およびメタノール、メタノール透過係数で $8 \times 10^{-5} \text{mol} / \text{cm} \cdot \text{h}$ (mol / g) 以下の膜もしくはシートであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかの項記載のメタノール燃料電池。

43

5. セバレータが、セバレータ枠と合成樹脂とカーボン粉末からなる可視性及び電子導電性を有する膜もしくはシートとからなり、両者を接着剤による接着、熱的融着、あるいは、機械的な挟み込みによって一体化したものであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかの項記載のメタノール燃料電池。
 6. セバレータ枠が、耐熱性塩化ビニルで構成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかの項記載のメタノール燃料電池。
 7. 電極基板が、多孔質カーボン材料からなることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかの項記載のメタノール燃料電池。
 8. 多孔質カーボン材料が、カーボン繊維からなる不織布であることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかの項記載のメタノール燃料電池。
3. 発明の詳細な説明
(産業上の利用分野)
- 本発明はメタノール燃料電池に関し、特に、メ

タノールを燃料とし空気を酸化剤とし硫酸水溶液を電解質とする、酸性電解質型メタノール燃料電池に関する。

(従来の技術)

燃料電池は、燃料および酸化剤の反応エネルギーを直接電気エネルギーとして取出すもので、発電効率がよく、騒音、振動も少なく、排ガスもクリーンであるため、新発電方式として期待されている。特に、メタノールを燃料とし硫酸等を電解質とする酸性電解質型メタノール燃料電池は、常圧かつ比較的低温(約60℃)で運転され、小形化も容易であるため、中小容量の電源として広範な用途が開けている。

本電池においては、酸化剤極(空気極)、燃料極(メタノール極)およびこれらの間にイオン導電性を持たせるための電解質(イオン交換膜)が基本構成要素でこれら各々1つからなる電池を単位電池と称する。単位電池の出力電圧は0.5V内外であり、実用上は単位電池を多数直列に接続し使用目的に応じた出力電圧を得る。単位電池の直

列回路を構成する一般的な方法はセバレータを介しての単位電池の積層である。この場合セバレータには単位電池を電気的に直列に接続する機能の他に空気極に空気をメタノール極に燃料(アノライト:硫酸とメタノールの混合水溶液)を供給するための機能を持たせる。すなわち、セバレータ材料には電子導電性材料を適用し(耐食性、加工性、コスト等考慮し通常はカーボン材料が選定される)単位電池の直列回路を構成し、セバレータの空気極に接する側には空気極に空気を供給するための流路が設けられ、セバレータの他の面のメタノール極に接する側にはメタノール極に燃料(アノライト)を供給するための流路が設けられる。以上の方式で構成される燃料電池の問題点としては、セバレータの重量が大きく、従って電池重量が大きくなることがある。

第5図に、これまで述べてきた従来の電池の構成を示した。電池は、メタノール極1、イオン交換膜3、空気極2からなる単位電池の両側にカーボンセバレータ4を配し、単位電池を繰返し多数

積層することにより(単位電池の間に1枚ずつセバレータが入ることになる)構成される。セバレータの一方の面にはアノライト流路5が設けられアノライトがこの流路を流れる間にアノライト中のメタノールがメタノール極1に供給され反応に関与する。一方、セバレータの他の面(図では裏面)には空気流路6が設けられ空気がこの流路を流れる間に空気中の酸素が空気極2に供給され反応に関与する。以上の電池構成においてセバレータに設けられる流路の深さは、アノライトおよび空気の円滑な供給と反応生成物の円滑な排出を行わせるために1〜数mm必要となり、セバレータの厚さは数mm以上となる。

ところで、セバレータでは背中合わせに流れるアノライトと空気を隔離する必要がある(セバレータの呼称はここからくる)、液体(アノライト)と気体(空気)の両者の透過性が小さい材料の適用が要求される。以上の性質を満たすカーボン材料の比重は通常1.5〜2程度に達する。セバレータの厚さが流路構成のため厚くなり、その比重も

不浸透性 ため大きくなる結果、カーボンセバレータの重量は大きくなり電池重量が大きくなる。この問題の解決は、本電池の中小容量電源としての適性を生かし移動用電源として活用する場合特に重要となる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上記従来の問題点を解決し、従来のものに比較して軽量化され、しかも、性能的に遜色のないメタノール燃料電池を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、相対的に比重の大きいセバレータには流路を設けず、そのかわりに電極に所要の流路を設けるようにすることにより、電池性能を良好に維持しつつ、全体としてのメタノール燃料電池の重量を大幅に軽減できることを見出し、この新知見に基づいて鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

そこで、本発明のメタノール燃料電池は、メタノールを電気化学的に酸化するメタノール極と空

5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは0.2 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下が望まれる。耐アノライティ性には60℃の硫酸1.5 mol/lおよびメタノール1.5 mol/lの水溶液に対する耐久性である。メタノールの非透過性はメタノール透過係数で $8 \times 10^{-3} \text{ mol} / \text{cm} \cdot \text{h} \cdot (\text{mol} / \text{l})$ (膜の両側でメタノールの濃度差があるとき、膜面積1 cm^2 あたり1時間あたりに膜を透過するメタノールの量)以下が要求される。発明者らの検討によると熱可塑性樹脂にカーボン粉末を混練し膜状に成型したものがこれらの条件を満足する。すなわち、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、塩化ビニル等にカーボン粉末を混合した膜が良好に適用でき、ポリテトラフルオロエチレンにグラファイトを混合した膜は、可撓性、電子導電性、耐アノライティ性およびメタノールの非透過性の全ての面で優れ、特に良好に適用できる。また、可撓性及び重量軽減等の観点から、前記膜又はシートの厚さは、好ましくは、0.15mm~0.05mmである。

セバレータ枠には耐アノライティ性が要求される

気中の酸素を電気化学的に還元する空気極と、これらの間のイオン導電性を保持するための電解質としてのイオン交換膜と、これらで構成される単位電池の電気的直列回路を構成しかつ燃料のメタノールと酸化剤の空気とを隔離して混合を防止するセバレータから構成されるメタノール燃料電池において、メタノール極及び空気極に対応する部分を合成樹脂とカーボン粉末からなる可撓性及び電子導電性を有する膜もしくはシートで構成したセバレータに単位電池の電気的直列回路を構成するための電気的接続機能とメタノールと空気の隔離機能を持たせると共に、電極基板とその表面に形成された触媒層からなるメタノール極と空気極の電極基板にそれぞれメタノールおよび空気の供給流路を設けたことを特徴とする。

前記合成樹脂とカーボン粉末からなる膜もしくはシートに要求される性質は、可撓性、電子導電性、耐アノライティ性及びアノライティ中メタノールの非透過性である。電子導電性は電池組立時の電極およびイオン交換膜との接触抵抗をも含めて0.

が、上記の各種プラスチックが適用できる。耐熱塩化ビニルは耐アノライティ性、耐熱性、加工性に優れ特に良好に適用できる。

セバレータ枠と導電性膜によるセバレータの構成は、両者の接着剤による接着、熱的融着、機械的な挟み込みによって可能である。

メタノール極の基板材料には、電子導電性、耐アノライティ性と燃料メタノールを触媒層へ供給するためのメタノール透過性が要求され、多孔質カーボン材料がこの要求を満たすことができる。多孔質カーボン材料では、カーボン繊維からなるシート(不織布)が比重が0.8~0.4と小さく、特に良好に適用できる。

空気極の基板材料には、電子導電性と空気中の酸素を触媒層へ供給するための気体透過性が要求され、メタノール極基板と同様の材料が良好に適用できる。

(作用)

本発明のメタノール燃料電池におけるセバレータは、メタノール極及び空気極に対応する部分を

合成樹脂とカーボン粉末からなる可撓性及び電子導電性を有する膜もしくはシートで構成しているが、メタノール燃料電池の運転温度が約60℃であるから、耐熱性の問題はない。そして、従来技術においては、セパレータに、所要の導電性、耐食性、アノライต์及び空気の両者に対する耐透過性等を付与するために、これを高密度黒鉛やガラス状カーボンなどで構成しているが、このような素材で構成したセパレータは必然的に剛性で脆い性質があり、0.5 mm程度以下の厚さとすることが難しい。これに反し、本発明の合成樹脂とカーボン粉末からなる膜もしくはシートは、所要の導電性、耐食性、耐透過性等を有するのみならず、可撓性であって、しかも厚さをかなり薄くすることができる。

したがって、上記のようにセパレータに流路を設けない構成とした場合、セパレータの電気的接続部（通電部）の厚みを0.1 mm程度と著しく小さくでき、セパレータ重量を大幅に軽減できる。また、電極基板に空気および燃料供給機能を持たせ

れる。導電性膜上面の空間はアノライต์ダクト14を介してセパレータ枠に穿たれたアノライต์通過孔13（セパレータを多数積層して電池を構成した場合アノライットの流路となる）とつながり、この空間は後述のメタノール極を収める部屋となる。一方、導電性膜下面の空間は複数の空気ダクトを通じて枠体外周の空間とつながり、この空間は後述の空気極を収める部屋となる。導電性膜12は、ポリテトラフルオロエチレンとグラファイト粉末の混練物で構成され、縦20cm、横10cm、厚さ0.1 mmである。導電性膜12の電子導電性は $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である。耐アノライット性は良好で2,000時間のアノライット浸漬で全く変化を認めない。メタノールの非透過性は、メタノール透過係数で $3.1 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{h}$ (mol/l) である。

セパレータ枠は耐熱塩化ビニル製であり、セパレータ枠と導電性膜によるセパレータの構成は、接着剤による両者の接着によった。

さらに、第2図のセパレータ枠11において発泡プラスチック、すなわち発泡ポリエチレン、発

るため電極の厚さは増加するが電極基板にセパレート機能は不要であるため軽量のカーボン材料が適用でき電極重量の増加は小さい。従って、電池全体として見た場合大幅な重量軽減が達成される。

さらに、上記のようにセパレータを構成する膜もしくはシートは、可撓性であるので、メタノール燃料電池の組立状態において、電極面とのなじみがよく所要の密接状態を保持し、良好な電池性能を与えるものである。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。

第2-(a)および(b)図は本発明のメタノール燃料電池に用いるセパレータの一例である。

第2-(a)および(b)において、セパレータはセパレータ枠11と導電性膜12から構成される。導電性膜12は正面図ではセパレータ枠11の中央切欠部に位置し上面図ではセパレータ枠厚さ方向のほぼ中央に位置する。従って、セパレータ枠の中央切欠部は導電性膜により2つの空間（部屋）に分割さ

泡ポリプロピレン、発泡ポリテトラフルオロエチレン等の耐アノライット性を有する発泡プラスチックを適用することにより、重量のさらなる軽減を達成できる。

第3図は本発明のメタノール燃料電池に用いるメタノール極の一例、第4図は空気極の一例である。

メタノール極はメタノール極基板21とその一方の平坦な面に塗布されたメタノール極触媒層からなる。メタノール極基板21は縦20cm、横10cm、厚さ3 mmであり、基板の触媒層の反対側に幅4 mm、深さ1.8 mmのアノライット流路5が設けられる。メタノール極の基板材料は、カーボン繊維からなる多孔質カーボン板で構成されている。

空気極も同様に、空気極基板31とその一方の平坦な面に塗布された空気極触媒層からなる。空気極基板31は縦20cm、横10cm、厚さ4 mmであり、基板の触媒層の反対側に幅4 mm、深さ2.8 mmの空気流路6が設けられる。空気極の基板材料は、メタノール極と同様にカーボン繊維からなる多孔質カ

ーボン板で構成されている。

第1図に、第2図に示したセパレータおよび第3図ならびに第4図に示した電極を用いた、本発明のメタノール燃料電池の構成の一実施例を示す。第1図において、イオン交換膜の両側に第3図および第4図に示すメタノール極および空気極が夫々触媒塗布面をイオン交換膜側にして配せられて単位電池が構成される。電極の外側には第2図に示すセパレータが配設される。積層電池は、空気極ーイオン交換膜ーメタノール極ーセパレータを繰返し積層し、両端に一对の集電板を配して構成される。集電板上は単位電池の直列回路から電池外に電力を取出す機能を持つ。アノライトは、セパレータの連通孔からアノライトダクトを経てメタノール極に設けられたアノライト流路に至り、アノライト流路を流れる間にメタノールをメタノール極触媒層に供給し、しかる後に他のアノライトダクトおよび連通孔を経て電池外へ排出される。一方、酸化剤としての空気は、セパレータの空気ダクトからセパレータ内に供給され空気極2の空

気流路に至り、空気流路を流れる間に空気中の酸素を空気極触媒層に供給し、しかる後に他の空気ダクトから電池外へ排出される。

〔発明の効果〕

以上の本発明によれば、良好な電池性能は保持しつつ、セパレータの大幅な重量低減が可能となり、その結果電池重量の軽減が達成できる。

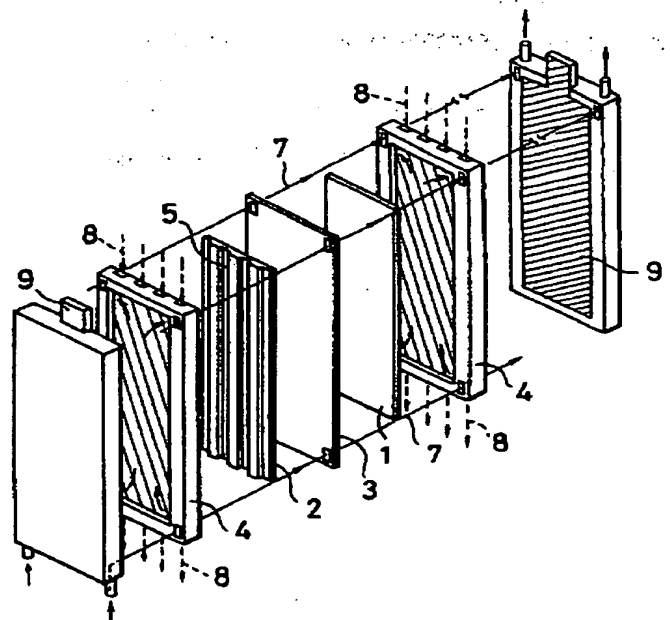
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のメタノール燃料電池の一実施例を示す部分展開斜視図、第2図、第3図および第4図は、それぞれ本発明のメタノール燃料電池に用いられるセパレータ、メタノール極および空気極の具体例を示す図、第5図は、従来技術による電池の構成を示す部分展開斜視図である。

- 1…メタノール極、2…空気極
- 3…イオン交換膜、4…セパレータ
- 5…アノライト流路、6…空気流路
- 7…アノライトの流れ、8…空気の流れ
- 9…集電板、11…セパレータ枠
- 12…導電性膜、13…アノライト連通孔

- 14…アノライトダクト、15…空気ダクト
- 21…メタノール極基板、22…メタノール極触媒層
- 31…空気極基板、32…空気極触媒層。

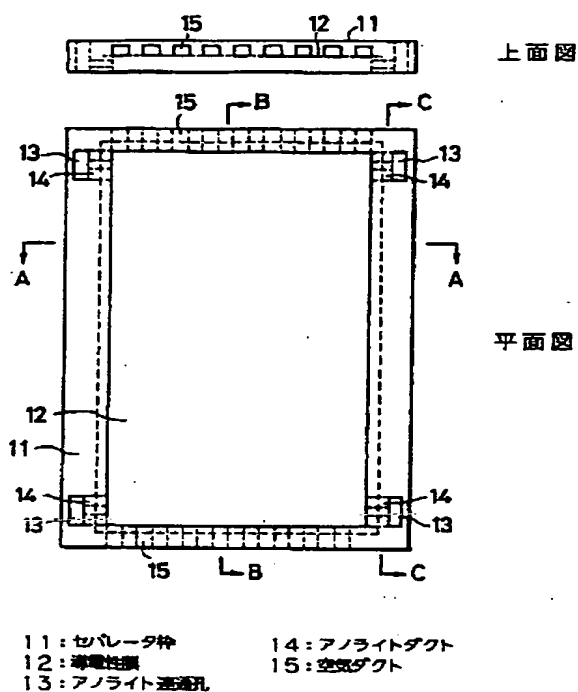
第1図



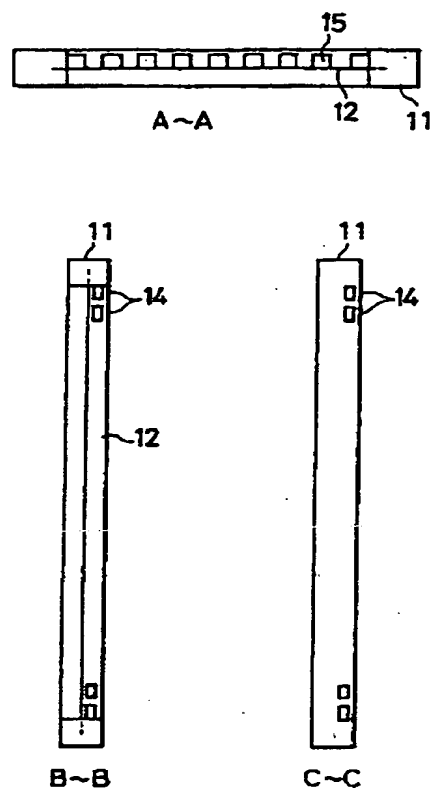
- 1: メタノール極
- 2: 空気極
- 3: イオン交換膜
- 4: セパレータ
- 5: アノライト流路
- 7: アノライトの流れ
- 8: 空気の流れ
- 9: 集電板

出願人 株式会社日立製作所
代理人 弁理士 平 木 祐 輔
同 弁理士 石 井 貞 次

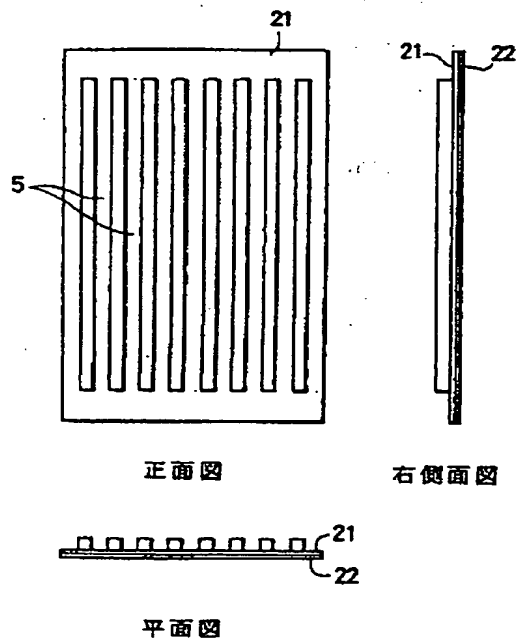
第2図(a)



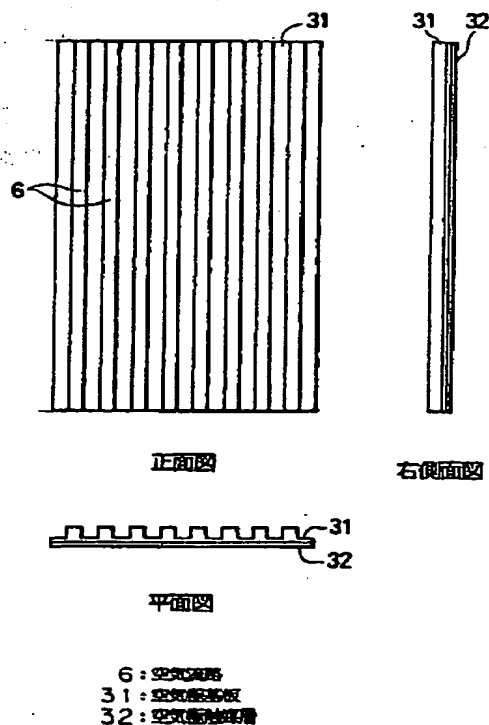
第2図(b)



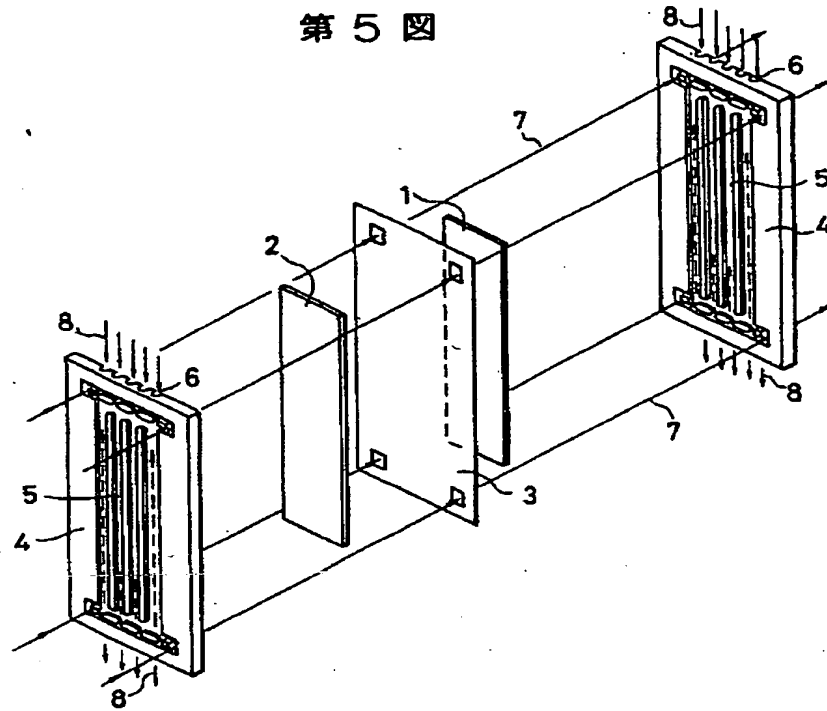
第3図



第4図



第5図



- | | | |
|-----------|------------|-------------|
| 1: メタノール極 | 4: セパレータ | 7: アノライトの流れ |
| 2: 空気極 | 5: アノライト流路 | 8: 空気の流れ |
| 3: イオン交換膜 | 6: 空気流路 | |

第1頁の続き

②発明者	土井	良太	茨城県日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研
			究所内	
②発明者	小川	敏雄	茨城県日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研
			究所内	